

## METHOD FOR BONDING ADHEREND

**Publication number:** JP2001311056

**Publication date:** 2001-11-09

**Inventor:** ANDO KATSUHIRO; TAKASE JUNJI; KAWAKUBO FUMIO

**Applicant:** KANEKA FUCHI CHEMICAL IND

**Classification:**

- **international:** C08G65/336; C08L23/08; C09J5/00; C09J5/06; C09J123/26; C09J171/02; C08L23/26; C08L63/00; C08L71/00; C08L71/02; C08G65/00; C08L23/00; C09J5/00; C09J5/06; C09J123/00; C09J171/00; C08L63/00; C08L71/00; (IPC1-7): C09J5/00; C08F8/42; C08G59/40; C08G65/336; C09J123/26; C09J133/06; C09J163/00; C09J171/02; C09J183/04; E04F13/08

- **european:** C08G65/336; C08L23/08; C09J5/00; C09J5/06; C09J123/26; C09J171/02

**Application number:** JP20000130556 20000428

**Priority number(s):** JP20000130556 20000428

**Also published as:**

EP1279709 (A1)  
WO0183629 (A1)  
US2004074598 (A)

[Report a data error](#)

### Abstract of JP2001311056

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for bonding an adherend to a substrate without open time and with no need of temporal tacking after coating the adherend and/or substrate with an adhesive. **SOLUTION:** This method for bonding an adherend to a substrate is characterized by comprising needing to temporal tacking after coating the adherend and/or substrate with a curable composition comprising at least one component selected from the group consisting of (A) a reactive silicon group-containing polyoxyalkylene-based polymer, (B) a reactive silicon group-containing saturated hydrocarbon-based polymer, (C) a copolymer with the molecular chain substantially composed of at least one kind of acrylic alkyl ester unit and/or methacrylic alkyl ester unit, and (D) an epoxy resin, and having a precurve viscosity of >=10,000 Pa.s determined using a B8U-type viscometer in accordance with JIS K-7117 (using a No.7 rotor, at 0.5 rpm, at an ambient temperature of 23 deg.C).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-311056

(P2001-311056A)

(43)公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 J 5/00  
C 0 8 F 8/42  
C 0 8 G 59/40  
65/336  
C 0 9 J 123/26

識別記号

F I  
C 0 9 J 5/00  
C 0 8 F 8/42  
C 0 8 G 59/40  
65/336  
C 0 9 J 123/26

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)  
2 E 1 1 0  
4 J 0 0 5  
4 J 0 3 6  
4 J 0 4 0  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-130556(P2000-130556)

(22)出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 安藤 克浩

兵庫県明石市大久保町大久保町996-103

(72)発明者 高瀬 純治

兵庫県明石市西明石町5丁目5-20

(72)発明者 川久保 文夫

兵庫県神戸市須磨区北落合5丁目21-17

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 被着体の接着方法

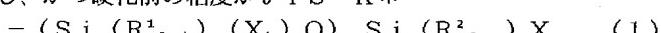
(57)【要約】

【課題】 被着体を下地に接着させる場合において、接着剤を被着体および／または下地に塗布後、オープンタイム無しで仮止めすることなく接着できる接着方法を見出すこと。

【解決手段】 (A) 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、(B) 反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体、(C) 分子鎖が、実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなる共重合体、(D) エポキシ樹脂、からなる群から選択される1又は2以上を含有し、かつ硬化前の粘度がJIS K-7117に準拠したB8U形粘度計(回転ローターNo.7を使用し、回転数0.5 r.p.mで、23°C雰囲気下)で10,000Pa·s以上を示す硬化性組成物を使用して、塗布後仮止めすることなく被着体を接着することを特徴とする接着方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、(B) 反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体、(C) 分子鎖が、実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなる共重合体、(D) エポキシ樹脂、からなる群から選択される1又は2以上を含有し、かつ硬化前の粘度がJIS K\*



(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なる炭素数1から2のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または(R')<sub>n</sub>S<sub>i</sub>O-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ここでR'は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示す。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示し、a+Σb≥2を満足するものとする。またm個の-S<sub>i</sub>(R<sup>1</sup><sub>2-2</sub>)(X<sub>b</sub>)O-基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。mは0から19の整数を示す。)で表されることを特徴とする請求項1記載の接着方法。

【請求項3】 (A) 成分であるポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格が、ポリオキシプロピレンから成ることを特徴とする請求項1又は2記載の接着方法。

【請求項4】 (B) 成分である飽和炭化水素系重合体の主鎖骨格が、ポリイソブチレンから成ることを特徴とする請求項1～3記載の接着方法。

【請求項5】 (C) 成分が、分子鎖が実質的に(a)炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位と(b)炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体である請求項1～3記載の接着方法。

【請求項6】 (C) 成分が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有基を有する共重合体である請求項5記載の接着方法。

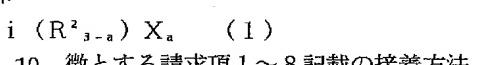
【請求項7】 硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(E)シランカップリング剤を1～20重量部含むことを特徴とする請求項1～6記載の接着方法。

【請求項8】 硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(F)硬化触媒を0.1～15重量部含むことを特徴とする請求項1～7記載の接着方法。

【請求項9】 硬化性組成物が(D)成分100重量部に対し、(G)硬化剤を5～100重量部含むことを特

\*-7117に準拠したB8U形粘度計(回転ローターNo.7を使用し、回転数0.5rpmで、23°C雰囲気下)で10,000Pa·s以上を示す硬化性組成物を使用して、塗布後仮止めすることなく被着体を接着することを特徴とする接着方法。

【請求項2】 (A)、および／または(B)成分の反応性ケイ素基が、一般式(1)：



10 微とする請求項1～8記載の接着方法。

【請求項10】 硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(H)平均粒子径が0.1μm以下の充填材を100～300重量部含有することを特徴とする請求項1～9記載の接着方法。

【請求項11】 硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(I)チキン性付与剤を0.1～50重量部含有することを特徴とする請求項1～10記載の接着方法。

20 【請求項12】 硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(J)可塑剤を20～300重量部含有することを特徴とする請求項1～11記載の接着方法。

【請求項13】 (J)成分が高分子量可塑剤であることを特徴とする請求項12記載の接着方法。

【請求項14】 被着体が建材パネルであることを特徴とする請求項1～13記載の接着方法。

30 【請求項15】 (A)反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、(B)反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体、(C)分子鎖が、実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなる共重合体、(D)エポキシ樹脂、からなる群から選択される1又は2以上を含有し、かつ硬化前の粘度がJIS K-7117に準拠したB8U形粘度計(回転ローターNo.7を使用し、回転数0.5rpmで、23°C雰囲気下)で10,000Pa·s以上を示す硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の硬化性組成物により、塗布後仮止めすることなく被着体を下地に接着でき、養生後は十分な接着強度が得られる接着方法に関する。また、本組成物の使用により、ノンプライマーでも無機質材料や金属、プラスチック等への良好な接着性が得られる接着方法に関する。

【0002】

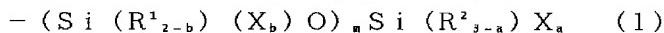
【従来の技術】下地との接着はこれまで種々の接着剤が使用されてきた。接着剤の具体例としては、溶剤形ゴム系接着剤、エマルジョン系接着剤、エポキシ樹脂系接着

剤等が挙げられる。

【0003】溶剤形ゴム系接着剤は、塗布後一定時間のオープンタイムを取ることで、仮止めすることなく、被着体を下地へ貼り合わせることができる。しかしながら、該接着剤は溶剤を含むことから、人体への毒性や引火による火災の危険がある等の欠点があった。

【0004】溶剤問題を解決する為、水性エマルション形接着剤の検討が行われたが、初期接着力が弱く、また仮止めが必要であることもあり、現状では満足されるレベルにはない。また、特開平3-263478号公報では、新たな無溶剤系コンタクト型接着方法が提案されている。これは、加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と加水分解性ケイ素基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体から成る湿気硬化型接着剤を用いるものであり、溶剤型ゴム系接着剤と同様、所定のオープンタイムをとった後、接着物を仮止めすることなく貼り合わせができる。しかしながら、該接着剤の場合は所定のオープンタイムを取る必要があり、直ちに固定できないのが問題であった。

【0005】オープンタイムの短縮については、特開平4-312671号公報にて新たな無溶剤系の接着方法が提案されている。これは、両面粘着テープと無溶剤マスチック形接着剤とを併用するものである。両面粘着テープによりボードを下地に即仮固定できることから、オープンタイム、仮止めとも不要となる。また、永久固定は無溶剤形接着剤で行うことから、溶剤臭の問題も生じないというものである。しかしながら、該接着方法では、下地に不陸があった場合、両面粘着テープの接触が不十分となって被着体がズレたりすることや、一枚の被着体を接着するのに、粘着テープの貼り付け作業と接着



(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なる炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または(R')<sub>3</sub>S<sub>i</sub>O-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ここでR'は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示す。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示し、a+Σb≥2を満足するものとする。またm個の-S<sub>i</sub>(R<sup>1</sup><sub>2-b</sub>)(X<sub>b</sub>)O-基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。mは0から19の整数を示す。)で表されることを特徴とする前記記載の接着方法に関する。

【0010】更に好ましい実施態様としては、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格が、ポリオキシプロピレンから成ることを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

4  
\*剤の塗布作業を行わなければならないといった手間の問題があった。

【0006】

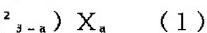
【発明が解決しようとする課題】このような状況において、塗布後仮止めすることなく、またオープンタイムを取らず、さらに作業性をも改善した、被着体を下地に接着できる接着方法が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決する10為、本発明者らが鋭意検討を行ったところ、特定の組成でかつ特定の粘度を有する硬化性組成物の使用により、塗布後仮止めすることなく、オープンタイムを取らず、かつ作業性をも改善した被着体の下地への接着方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち本発明の第1は、(A)反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、(B)反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体、(C)分子鎖が、実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体および/またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなる共重合体、(D)エボキシ樹脂、からなる群から選択される1又は2以上を含有し、かつ硬化前の粘度がJIS K-7117に準拠したB8U形粘度計(回転ローターNo.7を使用し、回転数0.5 rpmで、23°C霧囲気下)で10,000Pa·s以上を示す硬化性組成物を使用して、塗布後仮止めすることなく被着体を接着することを特徴とする接着方法に関する。

【0009】好ましい実施態様としては、(A)、および/または(B)成分の反応性ケイ素基が、一般式(1)：



【0011】別の更に好ましい実施態様としては、(B)成分である飽和炭化水素系重合体の主鎖骨格が、ポリソブチレンから成ることを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0012】別の更に好ましい実施態様としては、

(C)成分が、分子鎖が実質的に(a)炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位と(b)炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体である前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0013】更に好ましい実施態様としては、(C)成分が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有基を有する共重合体である前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0014】別の更に好ましい実施態様としては、硬化性組成物が(A)、(B)、および/または(C)成分

50 100重量部に対し、(E)シランカップリング剤を1

～20重量部含むことを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0015】別の更に好ましい実施態様としては、硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(F)硬化触媒を0.1～15重量部含むことを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0016】別の更に好ましい実施態様としては、硬化性組成物が(D)成分100重量部に対し、(G)硬化剤を5～100重量部含むことを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0017】別の更に好ましい実施態様としては、硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(H)平均粒子径が0.1μm以下の充填材を100～300重量部含有することを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0018】別の更に好ましい実施態様としては、硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(I)チキソ性付与剤を0.1～50重量部含有することを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0019】別の更に好ましい実施態様としては、硬化性組成物が(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、(J)可塑剤を30～200重量部含有することを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0020】更に好ましい実施態様としては、(J)成分が高分子量可塑剤であることを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0021】別の更に好ましい実施態様としては、被着体が建材パネルであることを特徴とする前記いずれか記載の接着方法に関する。

【0022】本発明の第2は、(A)反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、(B)反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体、(C)分子鎖が、実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなる共重合体、(D)エポキシ樹脂、からなる群から選択される1又は2以上を含有し、かつ硬化前の粘\*

-[Si(R<sup>1</sup>)<sub>a</sub>(X<sub>b</sub>)O]<sub>m</sub>Si(R<sup>2</sup>)<sub>a</sub>X<sub>b</sub> (1)

(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なる炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または(R')<sub>a</sub>SiO<sub>b</sub>で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ここでR'は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい。X<sup>1</sup>は水酸基または加水分解性基を示す。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示し、a+Σb≥2を満足

\*度がJIS K-7117に準拠したB8U形粘度計(回転ローターNo.7を使用し、回転数0.5rpmで、23°C雰囲気下)で10,000Pa·s以上を示す硬化性組成物に関する。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明における被着体の接着方法は、接着剤組成物を被着体および／または下地に塗布した後、オープンタイムを取ることなく直ちに被着体を下地に貼り付けることができ、仮止めする必要のないものである。本発明が適用される被着体としては、各種工業材料、土木材料、建築材料等が挙げられるが、中でも建築材料として使用される建材パネルが、取り扱い易さや接着性、耐久性の点で好ましい。

【0024】建材パネルは、例えば、セメント板、窯業系サイディングボード、スレート板、プラスチック化粧ボード、パーティクルボード、合板、石膏ボード、人造大理石、天然石材、タイル、装飾ガラス、金属パネル等が挙げられる。また、これら被着体を貼り合わせる下地としては、コンクリート、バーライト板、ハードボード、モルタル、スレート、PC板、ALC板、珪酸カルシウム板、石膏ボード、タイル等の無機質系下地、合板等の木質系下地、スタッズ、ランナー等の金属系下地等が挙げられる。

【0025】本発明の硬化性樹脂組成物は、(A)反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、(B)反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体、(C)分子鎖が、実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなる共重合体、(D)エポキシ樹脂、からなる群から選択される1又は2以上を含有し、かつ硬化前の粘度がJIS K-7117に準拠したB8U形粘度計(回転ローターNo.7を使用し、回転数0.5rpmで、23°C雰囲気下)で10,000Pa·s以上を示すものである。

【0026】本発明に使用される(A)または(B)成分の反応性ケイ素基としては、特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式(1)で表わされる基が挙げられる。

-[Si(R<sup>1</sup>)<sub>a</sub>(X<sub>b</sub>)O]<sub>m</sub>Si(R<sup>2</sup>)<sub>a</sub>X<sub>b</sub> (1)

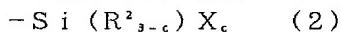
するものとする。またm個の-Si(R<sup>1</sup>)<sub>a</sub>(X<sub>b</sub>)O-基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。mは0から19の整数を示す。)上記Xのうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点でメトキシ基、エトキシ基、

プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

【0027】この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1~3個結合することができ、(a+Σb)は2から5であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なっていてもよい。

【0028】反応性ケイ素基中のケイ素原子の数は1個でもよく2個以上でもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には20個程度でもよい。

【0029】なお、下記一般式(2)で表される反応性ケイ素基が入手が容易であるため好ましい。



(式中 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ は前記に同じ。 $c$ は2または3を示す。)

また、上記一般式(1)または(2)における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシリ基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、 $\text{R}'$ がメチル基やフェニル基等である( $\text{R}'$ )<sub>3</sub> $\text{SiO}$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}'$ としてはメチル基が特に好ましい。

【0030】本発明に使用される(A)成分のポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造としては、 $-\text{R}-\text{O}-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、 $\text{R}$ は炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。 $\text{R}$ としては特に $-\text{CH}(\text{C}^*\text{H}-[\text{Si}(\text{R}^1_{\alpha-\beta})(\text{X}_a)\text{O}]_m\text{Si}(\text{R}^2_{\alpha-\beta})\text{X}_a$

(式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}_a$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ は前記に同じ。)で示される反応性ケイ素基含有化合物と、VIII族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が好ましい。

【0035】これ以外にも、水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体への反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物の添加や、イソシアネート基末端ポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基含有アミン化合物との反応によっても得ることができる。

【0036】末端に一般式(3)または(4)で示される不飽和基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合させる方法等が挙げられる。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、ポリオキシアルキレン重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により $-\text{OM}$ (MはNaまたはK等)を生成した後、一般式(6)：

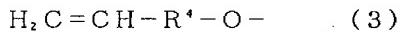
\* $\text{H}_3\text{C}\text{H}_2-$ が好ましい。

【0031】(A)成分のポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。開始剤としては、2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられ、モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0032】触媒としては $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 等のアルカリ触媒、酸性触媒、アルミニボルフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。

【0033】この他、ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えば $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOCH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_3$ 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 等による鎖延長等によっても得ることができる。また、2官能や3官能のイソシアネート化合物によって水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体を鎖延長する方法等も挙げられる。

【0034】反応性ケイ素基をポリオキシアルキレン重合体中に導入する方法としては、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。特に、1分子中に一般式(3)：



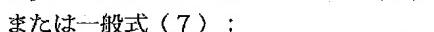
または一般式(4)：



(式中 $\text{R}^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^4$ は炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン系重合体と、一般式(5)：



または一般式(7)：



(式中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は前記に同じ。 $\text{X}^2$ はハロゲン原子)で示される不飽和基含有ハロゲン化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0037】一般式(6)または(7)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 等が挙げられる。

【0038】VIII族遷移金属触媒の具体例としては、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体等を挙げることができる。

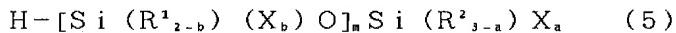
【0039】この様な製造法は、例えば、特許公報第1247613号、特公平3-31726号、W03-15536号、特開平3-72527号の各明細書等に記載されている。

50 【0040】ポリオキシアルキレン系重合体の分子量に

は特に制限はないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が5,000～50,000であることが好ましく、10,000～30,000以上であることが硬化性や機械物性の点から特に好ましい。

【0041】また、組成物粘度を請求項1記載の程度とするには、高分子量のポリオキシアルキレン系重合体を使用するのが有効であるが、主鎖骨格に高凝集力セグメントを持つポリオキシアルキレン系重合体を使用することも有効である。即ち、水酸基末端ポリオキシアルキレンを2官能や3官能のイソシアネート化合物によって鎖延長した後、末端のイソシアネート基にアミノシランを反応させた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体や、鎖延長後の末端を水酸基としイソシアネートシランを反応させた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体等である。

【0042】本発明の(B)成分である反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体の骨格は、(I)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等の様な炭素数1～6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(II)ブタジエン、イソブレン等の様なジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物と共に重合させた後、水素添加する等の方法に\*



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、a、b、mは前記に同じ。)で表される反応性ケイ素基含有化合物をVIII族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が挙げられる。

【0045】この様な製造法は、例えば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号の各明細書等に記載されている。

【0046】また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とするモノマー中に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

【0047】前記水添ポリブタジエン系重合体の場合は、水酸基末端水添ポリブタジエン重合体の水酸基をオキシメタル基にした後、CH<sub>2</sub>=CH-基等の不飽和基含有ハロゲン化合物を反応させ、一般式(5)で表される反応性ケイ素基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0048】本発明に用いる(C)成分である、分子鎖が実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなる共重合体(以下、共重合体(C)という)におけるアクリル酸アルキルエステル単量体単位としては、従来公知のものが広く使用でき、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロビル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル

\*より得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入し易く、分子量を制御し易く、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

【0043】飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は5,000～50,000程度であるのが好ましく、特に8,000～30,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱い易さの点から好ましい。

【0044】次に、反応性ケイ素基を飽和炭化水素系重合体に導入する方法について説明する。分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニファーラ法と呼ばれる重合法(イニファーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法)で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されている様な重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、一般式(5)：

ル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ビフェニル等を挙げることができる。またメタクリル酸エステル単量体単位としては、従来公知のものが広く使用でき、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロビル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ビフェニル等を挙げができる。

【0049】共重合体(C)の分子鎖は、実質的に1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなるが、ここでいう実質的に上記の単量体単位からなるとは、共重合体(C)中に存在するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキル単量体単位の割合が50%をこえることを意味し、好ましくは70%以上である。

【0050】また、これらの単量体の組み合わせの中では、相溶性、安定性の点から、分子鎖が実質的に(a)炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキル

エステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位と（b）炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体（以下共重合体（C）-aという）が好ましい。

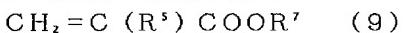
【0051】単量体単位（a）である炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単位は、一般式（8）：



（式中R<sup>°</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>°</sup>は炭素数1から8のアルキル基を示す）で表される。

【0052】一般式（8）のR<sup>°</sup>としては、例えばメチル基、エチル基等を挙げができる。なお一般式（8）で示されるモノマーは1種類でもよく、2種以上混合してもよい。

【0053】また、単量体単位（b）である炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単位は、一般式（9）：



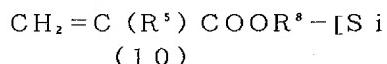
（式中R<sup>°</sup>は前記に同じ。R'は炭素数10以上のアルキル基を示す）で表わされる。

【0054】前記一般式（9）のR'としては、例えばラウリル基、ステアリル基等の長鎖アルキル基が挙げられる。なお一般式（9）で示されるモノマーは1種類でもよく、2種以上混合してもよい。

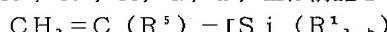
【0055】共重合体（C）にはアクリル酸アルキルエ斯特ル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキル単量体単位の外に、これらと共重合性を有する単量体単位が含有されていてもよい。

【0056】共重合体（C）成分の分子量には特に制限はないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が500～50,000であるものが好ましく、1,000～10,000のものが取り扱い易さの点で更に好ましい。

【0057】共重合体（C）は、通常のビニル重合法によって得ることができる。例えば、ラジカル反応に＊



（式中R<sup>°</sup>は前記に同じ。R<sup>°</sup>は炭素数1～6の2価のアルキレン基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、a、b、mは前記と同



（式中R<sup>°</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、a、b、mは前記と同じ。）で表される。

【0062】前記一般式（10）のR<sup>°</sup>としては、例えばメチレン基、エチレン基、ブロビレン基等を挙げができる。なお一般式（10）または（11）で表されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

\* よる溶液重合法や塊重合法等によって重合させることで得ができるが、特にこれらの方針に限定されるものではない。反応は、通常前記単量体およびラジカル開始剤や連鎖移動剤、溶剤等を加えて50～150℃で反応させることにより行われる。

【0058】前記ラジカル開始剤の例としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等、連鎖移動剤の例としては、n-デシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等のメルカプタン類や含ハロゲン化合物等が挙げられる。溶剤としては、例えばエーテル類、炭化水素類、エ斯特ル類のごとき非反応性の溶剤を使用するのが好ましい。

【0059】共重合体（C）は、最終接着強度の点から、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有基（以下、反応性ケイ素基といふ）を有していることが好ましい。

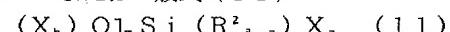
【0060】共重合体（C）に反応性ケイ素基を導入する方法には種々の方法があるが、例えば、（I）重合性不飽和結合と反応性ケイ素基を有する化合物を、単量体（a）および（b）とともに共重合させる方法、（II）重合性不飽和結合と反応性官能基（以下Y基といふ）を有する化合物（例えはアクリル酸）を単量体

（a）および（b）とともに共重合させ、そのち生成した共重合体を反応性ケイ素基およびY基と反応しうる官能基（以下Y'基といふ）を有する化合物（たとえばイソシアネート基と-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基を有する化合物）と反応させる方法、（III）連鎖移動剤として反応性ケイ素基を含有するメルカプタンの存在下、単量体（a）および（b）を共重合させる方法、（IV）反応性ケイ素基を含有するアゾビスニトリル化合物やジスルフィド化合物を開始剤として単量体（a）および（b）を共重合させる方法、（V）リビングラジカル重合法によって単量体（a）および（b）を重合させ、分子末端に反応性ケイ素基を導入する方法、等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、（I）～（V）の方法を各々任意に組み合わせることも可能である。

【0061】（I）記載の重合性不飽和結合と反応性ケイ素基を有する化合物は、一般式（10）：

※同じ。）

または一般式（11）：



【0063】一般式（10）または（11）で表される、重合性不飽和結合と反応性ケイ素基を有する化合物としては、例えば、ヤーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヤーメタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヤーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のヤーメタクリロキシプロピルアルキルボリ

アルコキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の $\gamma$ -アクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシシラン等を挙げることができる。

【0064】共重合体(C)に含有される反応性ケイ素基の数は、特に限定されるものではないが、接着力への効果、コストの点から、共重合体(C)一分子中に平均0.1個以上2.0個以下、さらに好ましくは0.5個以上1.5個以下がよい。

【0065】この様な製造法は、例えば、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号の各明細書等に記載されている。

【0066】本発明の組成物における共重合体(C)の使用量は、(A)成分および/または(B)成分100重量部に対して10~200重量部の範囲が好ましく、更に好ましくは20~160重量部の範囲であり、通常、目的とする用途、性能に応じて選択される。

【0067】本発明の(D)成分であるエポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂やこれらを水添したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタンプレポリマーの末端をエポキシ化したウレタン変性エポキシ樹脂、フッ素化エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂等、が挙げられる。

【0068】(D)成分の使用量は、(A)、(B)、および/または(C)成分100重量部に対して1~300重量部の範囲が好ましく、更に好ましくは5~200重量部の範囲であり、通常、目的とする用途、性能に応じて選択される。

【0069】上記の組成で粘度を10,000Pa·s(0.5rpm/23°C)以上に調整することで、被着体接着において、オープンタイムを取ることなく塗布後仮止め無しで貼り合わせることが可能となる。また、本接着剤組成物を用いることにより、無機質材料や金属、プラスチックといった被着体に対し、ノンプライマーでの良好な接着性を得ることが可能となる。

【0070】組成物の粘度が10,000Pa·s(0.5rpm/23°C)より低い場合、貼り合わせた被着体は仮止めしなければずれ落ちてしまう。また、(A)、(B)、(C)以外の重合体を用いた場合、被

着体や下地との接着性低下や、接着剤の発泡に伴う接着性低下、柔軟性低下に伴う長期の接着耐久性低下、低温時の硬化性低下等が起こり、問題となる。

【0071】本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じてシランカップリング剤や硬化触媒、エポキシ樹脂硬化剤、充填材、チキン性付与剤、可塑剤、着色剤、安定剤等を添加することができる。

【0072】シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(カルボキシメチル)アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類； $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシリラン錯体、ブロックイソシアネートシラン、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコー

ン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0073】本発明に用いるシランカップリング剤は、(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、1～20重量部の範囲で使用され、2～15部の範囲で使用するのが特に好ましい。1重量部より少ないと、接着性が低下する傾向にある。

【0074】上記シランカップリング剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0075】特に接着性の点より、アミノシランやその反応物、エポキシシラン、イソシアネートシランが好ましい。

【0076】硬化触媒の具体例としては、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネット、テトラブロビルチタネット等のチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルスズビスマセチルアセトナート等の有機スズ化合物類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリアタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン化合物、あるいはこれらアミン化合物のカルボン酸等との塩；酸性リン酸エステル；酸性リン酸エステルとアミンの反応物；飽和若しくは不飽和の多価カルボン酸又はその酸無水物；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、更には他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。

【0077】これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。硬化触媒の使用量は、

(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、0.1～1.5重量部程度が好ましく、1～10重量部程度が更に好ましい。0.1重量部より少ないと、硬化性が低下する傾向にあり、1.5重量部より多いと、接着性が低下する傾向にある。

【0078】尚、硬化速度や貯蔵安定性の点より、4価のスズ触媒が好ましい。

【0079】エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば脂肪族アミンや脂環族アミン、芳香族アミン、ポリアミノアミド、イミダゾール、ジシアンジアミド、エポキシ変性アミン、マンニッヒ変性アミン、マイケル付加変性アミン、ケチミン、アルジミン、酸無水物、アルコール類、フェノール類等が挙げられる。

【0080】これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。エポキシ硬化剤の使用量は、(D)成分100重量部に対し、5～100重量部程度が好ましく、10～90重量部程度が更に好ましい。5重量部より少ないと、硬化性が低下する傾向にあり、100重量部より多いと、接着性が低下する傾向にある。

【0081】また、1液化が可能な点で、ケチミンやアルジミンが特に好ましい。

【0082】充填材の具体例としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、カーボンブラック、溶融シリカ、沈降性シリカ、けいそう土、白土、カオリン、クレー、タルク、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、無水ケイ酸、石英粉末、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、アスペスト、ガラス纖維、炭素纖維、ガラスピーズ、アルミナ、ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の無機充填材や、パルプ、木綿チップ等の木質充填材、粉末ゴム、再生ゴム、熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂の微粉末、ポリエチレン等の中空体等が有機充填材として挙げられる。

【0083】これらの充填材は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0084】充填材は、使用量を増やすべば粘度は増加するものの、作業性も低下してしまうことから、使用量は(A)、(B)、および／または(C)成分100重量部に対し、100～500重量部程度が好ましく、120～400重量部程度が更に好ましい。

【0085】尚、品質、コストの点より、炭酸カルシウムが特に好ましい。

【0086】更に、組成物を目的とする粘度に調整する為には、粒子径が0.1μm以下の充填材を、(A)および／または(B)および／または(C)成分100重量部に対し、100～300重量部程度使用することが好ましく、120～250重量部程度が更に好ましい。100重量部より少ないと、被着体を接着した後にずれが生じる傾向にあり、300重量部より多いと、粘度が高くなりすぎ、作業性が低下する傾向にある。

【0087】チキン性付与剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機アミドワックス、有機ペントナイト、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。これらの摺変剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。摺変性の点から、(A)および/または(B)および/または(C)成分100重量部に対して0.1~50重量部程度添加するのが好ましく、5~30重量部程度が更に好ましい。0.1重量部より少ないと、チキン性が低下する傾向にあり、50重量部より多いと、コストのかかる傾向にある。

【0088】可塑剤の例としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のタル酸エステル類；アシピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエ斯特爾類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エ斯特爾類；リン酸トリクリレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エ斯特爾類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエ斯特爾類等のポリエ斯特爾系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類；ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類等が挙げられるが、ポリエーテル類等の高分子可塑剤が粘度や接着性の点から好ましい。

【0089】これらの可塑剤は単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。

【0090】可塑剤の使用量は、(A)、(B)、および/または(C)成分100重量部に対し、20~300重量部の範囲であることが好ましく、30~20重量部の範囲が特に好ましい。20重量部より少ないと、組成物が硬くなる等作業性的点で不都合な場合があり、300重量部より多いと、硬化物から染み出しが起こる等汚染性の点で不都合な場合がある。

【0091】ポリエーテル系可塑剤の平均分子量は3,000以上が好ましく、5,000以上であることが更に好ましい。末端水酸基が封鎖されていることが特に好ましい。

#### 【0092】

【実施例】本発明をより一層明らかにする為に、以下具体的な実施例を揚げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 合成例1

アリルエーテル基を分子末端に導入した平均分子量8,000のポリオキシプロピレン800gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン1.1[eq/

ビニル基]を加えた。次いで塩化白金酸触媒(塩化白金酸六水和物) $1 \times 10^{-4}$ [eq/ビニル基]を加えた後、90°Cで2時間反応させ、ポリマーを得た(ポリマーA)。本ポリマーの末端官能化率は、<sup>1</sup>H-NMRより82%であることを確認した。

#### 合成例2

数平均分子量約5,200のポリオキシプロピレングリコール800g、イソホロンジソシアネート50.2gを攪拌機付耐圧反応容器に入れて混合した後、錫触媒(ジブチル錫ジラウレートの10%DOP溶液)0.8gを添加した。80°Cで4時間攪拌後、イソシアネート基の滴定を行ったところ、0.579%であった。これより求めた分子量は約15,000である。60°Cまで冷却した後、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン1.0[eq/NCO基]を加えて約30分の攪拌し、IRよりNCO基の消失したポリマー(ポリマーB)を確認した。

#### 合成例3

アリル末端エーテル基を分子末端に導入した平均分子量11,000のポリイソブチレン400gと、炭化水素系可塑剤であるプロセスオイル(出光興産(株)製、ダイアナプロセスPS-32)120gを混合し、約75°Cまで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 $1 \times 10^{-4}$ [eq/ビニル基]を添加し、20時間反応させ、ポリマーを得た(ポリマーC)。本ポリマーの末端官能化率は、<sup>1</sup>H-NMRより80%であることを確認した。

#### 合成例4

110°Cに加熱したトルエン43g中にアクリル酸ブチル6.0g、メタクリル酸メチル66g、メタクリル酸ステアリル13g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン5.4g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン7.0gおよびトルエン23g混合物に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.6gを溶かした溶液を4時間かけて滴下した後、2時間後重合を行い、固体分濃度60%で、GPC(ポリスチレン換算)による数平均分子量(Mn)が2,200の共重合体を得た。合成例1で得られたポリマーAとこの共重合体とを固体分比(重量比)60/40でブレンドし、エバボレーターを用い、減圧下、110°C加熱条件で脱揮を行い、固体分濃度99%以上の透明で粘稠な液体を得た(ポリマーD)。

#### 合成例5

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量10,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-1-プロパンを添加して末

端の水酸基をアリル基に変換し、可塑剤を得た（可塑剤A）。

実施例1～7および比較例1～5

表1に示す組成で実施例1～7および比較例1～5の1液形硬化性組成物を作製した。

実施例8～10および比較例6～8

表2に示す組成で実施例8～10および比較例6～8の2液形硬化性組成物を作製した。

比較例9、10

比較例9として合成ゴム系溶剤形接着剤G-600（セメダイン（株）製）を、比較例10として酢酸ビニルエマルジョン系接着剤605（セメダイン（株）製）を用いた。

（物性評価）評価は下に示す項目について実施した。

粘度測定JIS K-7117に準拠したB8U形粘度計で、No.7のローターを使用し、0.5 rpm、2\*

\* 3°Cでの粘度を測定した。

#### 耐ズレ性

3×935×2450mmのメラミン化粧板へ接着剤をヘラで塗布し、直ぐにモルタル下地材に貼り付けた。貼り合わせ直後からのメラミン化粧板のズレの有無を23°Cで観察した。

【0093】9.5×910×910mmの石膏ボードへ接着剤をヘラで塗布し、直ぐにモルタル下地材に貼り付けた。貼り合わせ直後からの石膏ボードのズレの有無を23°Cで観察した。

#### 臭気

接着剤組成物をボードへ塗布し、下地へ貼り付けるまでの臭気の有無を調べた。

【0094】評価結果を表1～3に示す。

【0095】

【表1】

		実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
ポリマー-A <sup>1)</sup>	100			100	100	100			100	100		100	
ポリマー-B <sup>2)</sup>		100											
ポリマー-D <sup>3)</sup>			100					100			100		100
エボキシ樹脂	エピコート828 <sup>4)</sup>						30	30				30	30
炭酸カルシウム	白鷺華CCR <sup>5)</sup>	180	180	180	180	160	170	170	150	150	150	145	145
塗化チタン	ダイペークR820 <sup>6)</sup>	20	20	20	20	20			20	20	20		
可塑剤	DIDP <sup>7)</sup>	55	55	55					55		55		
	PPG3000 <sup>8)</sup>				55				55				
	可塑剤A <sup>9)</sup>					55							
チキソ性付与剤	デイスパロン6500 <sup>10)</sup>	15	15	16	16	15	2	2	2	2	2	2	2
シランカップリング剤	A-1120 <sup>11)</sup>	3	3	3	3	3			3	9	3		
	A-171 <sup>12)</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	A-187 <sup>13)</sup>					3	3					8	3
安定剤	チヌビン327 <sup>14)</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	サノールLS-770 <sup>15)</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	イルガノックス245 <sup>16)</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
有機酸系縮合触媒	U-220 <sup>17)</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
エボキシ硬化剤	エピキュアH-30 <sup>18)</sup>						15	15				15	15
官能性エボキシ化合物	エボライトM1230 <sup>19)</sup>						1	1				1	1
粘度評価	0.5 rpm粘度(Pa·s)	19,400	24,500	22,400	21,500	17,800	15,900	17,800	6,720	7,020	6,460	7,590	8,010
ズレ性評価	メラミン板のズレ	無し	有り	有り	有り	有り	有り						
	石膏ボードのズレ	無し	有り	有り	有り	有り	有り						
作業環境評価	臭気の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し						

1) 合成例1で合成、2) 合成例2で合成、3) 合成例3で合成、4) 油化シェルエボキシ樹脂、5) 白石工業㈱製、6) 石原産業㈱製、7) 協和発酵工業㈱製、8) 武田薬品工業㈱製、9) 合成例5で合成、10) 楠本化成㈱製、11) N-β-(アミノエチル)アーミノプロピルトリメトキシシラン 日本ユニカ一㈱製、12) ピニルトリメトキシシラン 日本ユニカ一㈱製、13) ラグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 日本ユニカ一㈱製、14) 日本チバガイギー㈱製、15) 三共㈱製、16) 日本チバガイギー㈱製、17) 日東化成㈱製、18) 油化シェルエボキシ樹脂、19) 共榮社化學㈱製、20) 東京化成㈱製

【0096】

【表2】

		実施例			比較例			
		8	9	10	6	7	8	
主 剤	ポリマーA <sup>2)</sup>	100			100			
	ポリマーC <sup>3)</sup>			130			130	
	ポリマーD <sup>3)</sup>		100			100		
	可塑剤	DIDP <sup>4)</sup>	60	60	60	60		
		ダイアナプロセスPS-32 <sup>5)</sup>			60		60	
	膠質炭酸カルシウム	EDS-D10A <sup>6)</sup>	170	170	180	150	150	
	重質炭酸カルシウム	ソフトン3200 <sup>7)</sup>	100	100	100	100	100	
	チキソ性付与剤	デイスパロン305 <sup>8)</sup>	2	2	2.5	2	2	
	安定剤	イルガノックス1010 <sup>9)</sup>	1	1	1	1	1	
		スマソープ400 <sup>10)</sup>	1	1	1	1	1	
硬 化 剤		サノールLS765 <sup>11)</sup>	1	1	1	1	1	
	シランカップリング剤	A-1310 <sup>12)</sup>	6	6	6	6	6	
		A-187 <sup>13)</sup>	3	3	3	3	3	
	可塑剤	ダイアナプロセスPS-32	14	14	14	14	14	
	有機銅系結合触媒	SCAT-27 <sup>14)</sup>	2	2	2	2	2	
重 質 炭 酸 カ ル シ ウ ム	ソフトン3200	18	18	18	18	18	18	
	カラー	カーボンブラック#30 <sup>15)</sup>	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	硬化助剤	ゼオライト4A	6	6	6	6	6	
	水		-	4	-	-	4	
粘度評価		0.5rpm粘度(Pa·s)	10,400	10,700	26,400	7,580	8,720	4,290
耐ズレ性評価		メラミン板のズレ	無し	無し	無し	有り	有り	有り
		石膏ボードのズレ	無し	無し	無し	有り	有り	有り
作業環境評価		臭気	無し	無し	無し	無し	無し	無し

1) 合成例1で合成、2) 合成例2で合成、3) 合成例3で合成、4) 協和発酵工業製、5) 出光興産製、6) 白石工業製、7) 白石カルシウム製、8) 森本化成製、9) 日本チバガイギー製、10) 住友化学工業製、11) 三共製、12) リーソシアネットプロピルトリエトキシシラン 日本ユニカー製、13) 日本ユニカー製、14) 三共有机合成製、15) 三菱化学製。

## 【0097】

## \* \* 【表3】

		比較例	
		9	10
		合成ゴム系溶剤形接着剤G-600	酢酸ビニルエマルション系接着剤605
粘度評価	0.5rpm粘度(Pa·s)	—	—
耐ズレ性評価	メラミン板のズレ	有り	有り
	石膏ボードのズレ	有り	有り
作業環境評価	臭気	有り	無し

実施例1～10の組成物の粘度は全て0.5 rpmで10,000Pa·s以上であり、メラミン化粧板、石膏ボードを用いた耐ズレ性評価において、ズレは全く観察されなかった。一方、比較例1～8は全て10,000 Pa·s未満であり、全てズレが観察された。接着剤の塗布、貼り合わせ作業中の臭気については、実施例1～10および比較例1～8、10とも問題ないレベルであったが、比較例9のみ強い臭氣があり作業環境は悪かった。

※た。

## 【0098】

【発明の効果】特定の組成でかつ特定の粘度を有する硬化性樹脂組成物を用いることにより、オープンタイム無しで塗布後仮止めすることなく被着体を接着することが可能となる。また、本組成物を用いた場合、ノンプライマーでも無機質材料や金属、プラスチック等を十分に接着させることができる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>7</sup>

C 0 9 J 133/06

163/00

171/02

183/04

E 0 4 F 13/08

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 J 133/06

163/00

171/02

183/04

E 0 4 F 13/08

101K

101

F ターム(参考) 2E110 AA42 AB01 AB22 AB23 BA12  
CA04 CA08 DA12 DC21 GA29W  
GA29Z GA33W GA34W GA44Z  
GB01W GB13W GB16W GB16Y  
GB17Y GB23W GB23Y GB24Y  
GB28W GB28Y GB32W GB42W  
GB62W GB62Y  
4J005 AA02 BD08  
4J036 AC08 AD08 AD09 AD21 AF06  
AH00 AK03 AK19 DC03 DC04  
DC09 DC10 DC22 DC31 DC40  
DC46 DC48 DD07 FA02 FA03  
FA05 GA11 GA12 GA13 GA15  
GA17 JA06 JA08  
4J040 CA032 DA002 DF022 DJ032  
EC002 EE031 GA31 HD32  
KA14 KA16 KA31 KA42 NA12  
4J100 AA02P AA02Q AA03P AA03Q  
AA04P AA04Q AA06P AA06Q  
AS02P AS03P BA76H BA77H  
BA78H BA80H BA85H CA01  
CA04 CA27 CA31 GC04 HA35  
HA61 HC79 JA03